原位合成 TiC 颗粒增强 Al 基构件的增材制造

李正阳 [1*] 彭爽 [1,2] 蒋华臻 [1] 徐江 [2]

[1]（中国科学院力学研究所 先进制造工艺力学重点实验室 北京 100190）

[2](南京航空航天大学 材料科学与技术学院 南京 210016)

摘要：

本文提出了一种基于金属复合材料的增材制造方法。该方法包括以下步骤：首先，将 Ti-C-Al 粉末压块加入 Al 液，以原位反应合成的 TiC 颗粒的形态和数量调节 TiC_p/Al 复合材料熔体的粘度，其次，将 Ti-C-Al 熔体从位于坩埚底部的喷嘴挤出，熔体冷却、凝固在喷嘴下方作三维运动的水平基板上，实现增材制造。通过改变基板运动速率等参数对复合材料熔体成形效果进行了研究,发现原位合成的亚微米级的 TiC 颗粒能够有效控制熔体粘度，有利于熔体成形，同时也能提高成形件的力学性能。与借助于高能束的增材制造方法相比，本方法从熔体直接成形，无需粉或丝，大大缩短了制造流程。

关键词：增材制造；Al 基复合材料；原位合成

分类号：TH164，TF125.2

Additive manufacturing for in-situ synthesis TiC particle reinforced Al matrix parts

Li Zhengyang[1*] Peng Shuang[1,2] Jiang Huazhen[1] Xu Jiang[2]

[1](Key Lab of Mechanics in Advanced Manufacturing, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China)

[2](Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Institute of materials science and technology Nanjing, 210016)

Abstract:

A novel method of metal additive manufacture for particles reinforced metal matrix composites is presented in this paper. The method including the following steps, first the viscosity of Ti-C-Al melt is controlled by the number and morphology of TiC particles formed by adding powder compact into Al melt, second the TiC_p/Al melt is extruded from the outlet at the bottom of crucible. Beneath the outlet is a horizontal plate, the melt is cooled, solidified and formed with 3D movement of the plate. The influence of process parameters, such as velocity of plate, on melt forming has been studied. It is found that the in-situ synthesized sub-micro meter TiC particles will effectively control the viscosity of melt, improve the forming of melt and enhance the mechanical properties of parts. Comparing with other metal additive manufacturing techniques with high energy beam, this method uses the melt to form directly without powder or wire, greatly reducing manufacturing processing.

Keywords: Additive manufacturing; Al matrix composites; In-situ synthesis

*本文系国家自然科学基金“激光离散宏观形貌对高速滚动接触体水润滑作用的影响”（批准号：51275510）和“金属构件微尺度搓铸成形研究” （批准号：51341009）的研究成果之一。

1 引言

金属成形制造是从精炼的液态金属开始，经浇注、凝固、轧制或锻造、车削、铣削等一系列工艺，最终得到具有一定形状和性能的构件，工艺流程短往往意味着节约资源和能源。铸造是从液态金属直接冷却来制造构件，属于短流程成形制造。但是，铸造需要制作模具，对于形状复杂的构件，模具制作相当困难。近年来迅猛发展的金属增材制造是以高功率密度的热源（激光或电子束等）熔化粉或丝，通过熔池的冷却和逐点、逐层的堆积，实现无模成形（增材制造），其最大优点是可以直接成形形状复杂的构件，大大缩短了工艺流程。但是，增材制造离不开粉或丝的制备，这本身又是一种复杂的、要求较高的工艺。

二十世纪九十年代初，Orme 将精炼的金属熔体从坩埚底部逐滴挤出，堆积成形，首次实现了液态金属直接成形[1, 2]，这是真正意义上的不依赖于粉或丝的增材制造技术。目前，该技术已经可以制备一些铝合金微型构件[3, 4]。二十世纪九十年代末，Rice 利用金属半固态具有较高表观粘度的特性，控制熔体的流动，实现了锡合金的半固态无模成形[5]。最近，Chen 完成了锡铋合金的半固态增材制造[6]。

利用液态金属实现增材制造的关键之一是控制金属熔体的流动。而半固态对温度十分敏感，温度高，固相颗粒少，熔体表观粘度低，流动性好，难以成形；熔体温度低，固相颗粒多，流动性差，也难以成形，甚至可能影响层间结合。

本文从控制熔体粘度的思路出发，以金属基颗粒增强材料为对象，通过颗粒的形态、数量控制熔体粘度，实现颗粒增强金属的增材制造[7]。

2 熔体粘度分析

精炼金属熔体、在熔体中添加反应性元素获得颗粒增强金属基复合材料，这些都是较为成熟的技术。本文提出的颗粒增强金属增材制造方法的关键问题之一是含颗粒熔体的流动成形，这除了需要精确匹配挤压与基板的运动速率以外，颗粒含量和形态对熔体粘度的影响是核心问题。

粘度对熔体成形至关重要。纯金属液的表观粘度通常在 10^{-3}Pa·s 量级，例如，800℃时，纯 Al 的表观粘度为 1.42×10^{-3}Pa·s[8]，这与室温下水的粘度在同一量级。因此在成形过程中容易流淌，较难控制构件形状。

Corcione[9]研究了纳米尺寸的颗粒与熔体黏度的关系，对颗粒粒径在 25~200nm 之间，颗粒的体积分数在 0.01%~7.1%，温度在 293~323K 的溶液的黏度进行了黏度测试，并给出了黏度计算的经验公式：

$$\frac{\mu_{\mathrm{eff}}}{\mu_{\mathrm{f}}}=\frac{1}{1-34.87(d_p/d_f)^{-0.3}\varphi^{1.03}} \qquad (1)$$

$$d_f=0.1\left(\frac{6M}{N\pi\rho_{f0}}\right)^{1/3} \qquad (2)$$

其中μ_{eff}和μ_f分别为熔体粘度和液相粘度，d_p为颗粒直径，φ为颗粒体积分数，M 为液相分子的分子量，N 为阿伏伽德罗常数，ρ_{f0}为室温下液相的密度。虽然该公式只用颗粒体积分数小，常温下的悬浮溶液的黏度来比拟含有纳米颗粒的金属熔体的黏度，但是如图 1 所示，计算结果表明熔体的黏度大幅提高。

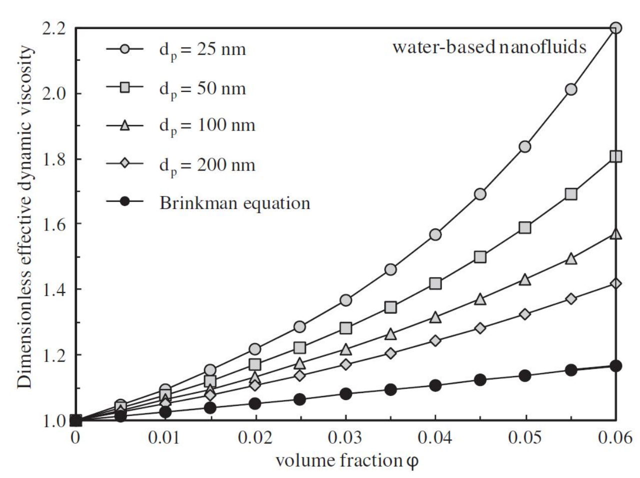


图 1 颗粒尺寸、颗粒含量与相对粘度增量的关系[9]

半固态成形是以固液两相区中固相颗粒的体积分数和颗粒形态来调控熔体粘度的。对于大多数常用合金，两相区的温度范围通常在几十摄氏度，5℃左右的温度变化都会使固相含量发生 10%~20%的变化[10, 11]，粘度也随之而变化，所以，半固态成形对温度控制的要求很高，在成形过程中很难保持熔体粘度相对稳定。

本文提出，以 Ti、C 在 Al 液中发生反应生成的 TiC 颗粒增加 Al 液粘度，以 TiC_P/Al 复合材料熔体进行增材制造。

原位合成的 TiC 颗粒，在不与 Al 发生反应的温度范围内，其体积分数取决于反应物中 Ti 和 C 的相对含量，不受熔体温度的影响，比半固态熔体中的固相颗粒要稳定得多。同时，原位合成的 TiC 尺寸能达到亚微米尺度，根据式（1）对复合材料熔体粘度进行估算，取颗粒直径为 200nm，颗粒含量为 20vol%，设 Al 熔体的粘度为η_0，则 Ti-C-Al 熔体粘度可达到 2.78η_0，粘度值大幅提升。而在实际测量熔体的表观粘度时，由于细小颗粒的比表面积大，颗粒迁移消耗的能量增加，传质阻力增加，相邻颗粒表面停滞层间的粘滞、摩擦作用所消耗的能量也将增加，使得表观粘度大大高于理论计算值[12, 13]。张登伟[14, 15]等采用旋转柱体法对 TiB_2 原位颗粒增强 Al 基复合材料的熔体粘度进行了测量，得到 TiB_2 含量分别为 3wt%、5wt%和 7wt%时，复合材料熔体表观粘度分别为 2.98×10^{-1}Pa·s、3.14×10^{-1}Pa·s 和 3.78×10^{-1}Pa·s，远远超过纯铝熔体的粘度。

3　实验

3.1　实验材料

用 Ti-C-Al 体系中 Ti-C 反应合成的 TiC 颗粒获得 Al 基颗粒增强金属熔体。原料为铝块、铝粉、钛粉和石墨粉，钛粉和石墨粉按原子量 1:1 配制（质量比约 4:1）。为了研究不同含量的 TiC 对 Ti-C-Al 熔体粘度和 TiC_P/Al 构件力学性能的影响，按表 1 配制 Ti-C-Al 粉料压块，按表 2 配制 Ti-C-Al 熔体，其中 A 为铝块质量。

表 1 Ti-C-Al 粉料压块配制比例

成分	Al	Ti	石墨粉
比例	50wt%	40wt%	10wt%
粒度	300 目	300 目	1500 目

表 2 不同 TiC 含量的 TiC_P/Al 复合材料反应熔体配制

TiC 含量（wt%）	纯铝质量（g）	粉料压块质量（g）
10	A	A/4
15	A	3A/7
20	A	2A/3

3.2 实验原理

将含有原位合成颗粒的金属熔体从位于坩埚底部的喷嘴挤出，喷嘴下方是一个可作三维运动的水平基板，喷嘴与基板之间的距离不大于喷嘴直径，在成形软件控制下，熔体流出与基板运动相匹配，并冷却、逐层堆积成形。

图 2 为实验装置原理图。将坩埚中的铝块加热至熔化，使铝液温度达到并保持在 900℃左右，投入配制好的 Ti-C-Al 压块，反应后搅拌，用挤压杆挤出 TiC_P/Al 复合材料熔体并使基板运动。熔体接触到基板之后凝固，由于挤压和基板的运动，后续熔体不断被挤出、凝固、堆积、成形。

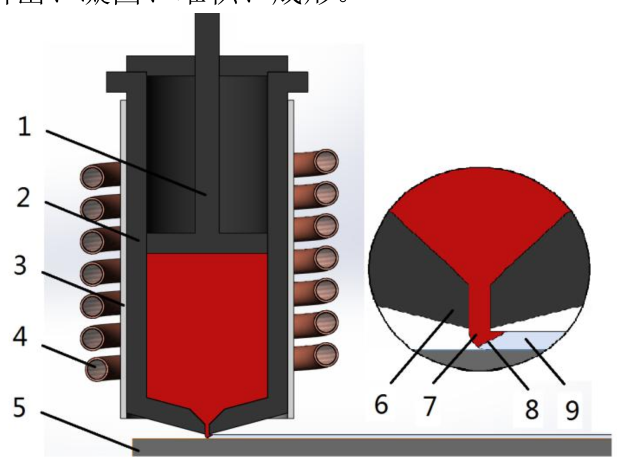


图 2 熔体无模成形装置

（1.挤压杆 2.坩埚 3.隔热层 4.加热管 5.基板 6.喷嘴 7.熔体 8.凝固界面 9.样品）

4 结果与分析

4.1 不同颗粒含量的熔体成形

为了研究不同颗粒含量对构件成形的影响，在喷嘴直径为 1.2mm，基板运动速率为 24mm/s，相同挤出压力的情况下，对 TiC 颗粒含量分别为 10wt%、15wt%和 20wt%的 TiC_P/Al 复合材料熔体进行了成形，样品如图 3 所示。可以看出随着颗粒含量的增加，成形样品的宽度越来越不均匀，平均宽度越来越小。表明随着颗粒含量的增加，熔体粘度不断升高，喷嘴处熔体的流出越来越困难，在基板运动速率不变的情况下，熔体凝固过程中被拉伸得更加严重，成形效果越来越差。

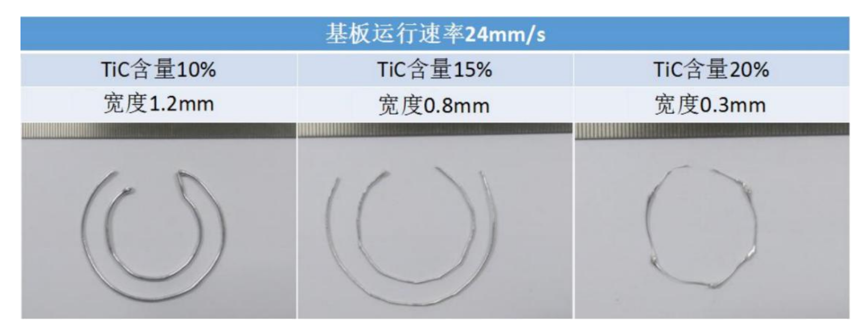


图 3 不同 TiC 颗粒含量的熔体成形

为了得到宽度更加均匀的试样，调整基板运动速率，对 TiC 颗粒含量为 0wt%（纯铝），10wt%、15wt%和 20wt%的熔体的试样截面进行观察（如图 4 所示）。纯铝粘度低，熔体容易向两侧流淌，使得样品呈扁平状，增加了单道宽度，也使得截面形状不稳定。而含有颗粒的熔体粘度大，从喷嘴流出后不容易向两侧流淌，截面形状接近圆形，随着颗粒含量增加，熔体粘度增加，流出量小，试样截面减小。

从样品宽度来看，纯铝试样平均宽度为 1.4mm 超过了喷嘴直径（1.2mm）且截面形状不稳定，成形效果差；TiC 颗粒含量为 15wt%和 20wt%的试样截面形状稳定，但宽度小于喷嘴直径；TiC 颗粒含量为 10wt%的试样宽度与喷嘴相同且截面形状稳定，成形效果理想。

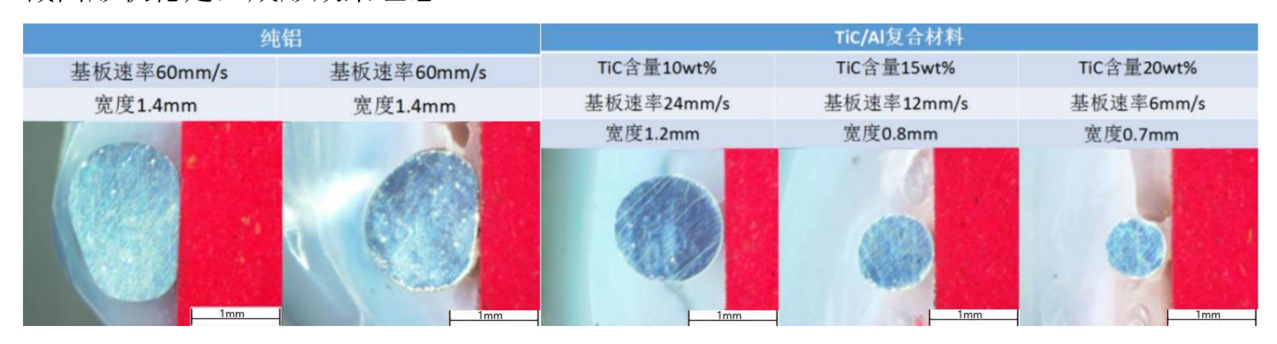


图 4 成形样品截面图

4.2 不同基板运动速率对熔体成形影响

不同的基板运动速率得到的成形样品宽度差异较大，为了找到合适的基板运动速率，在 TiC 颗粒含量均为 10wt%的情况下，以不同速率进行成形实验。得到的结果如图 5 所示，其中基板运动速率为 24mm/s 时成形效果最好，样品宽度等于喷嘴口径，整个样品宽度均匀。

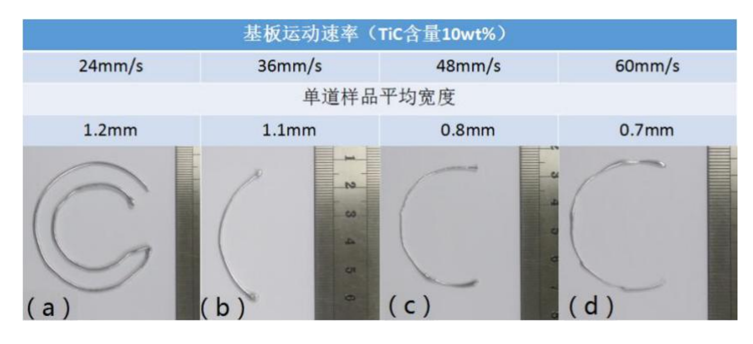


图 5 不同基板运动速率下样品的成形情况

随着基板运动速率的提升，成形样品宽度逐渐减小，且开始出现宽度分布不均的情况。这是因为熔体刚从喷嘴挤出时，其尺寸与喷嘴直径接近，由于基板不停地运动，对未凝固的熔体有一定的拉伸作用，使得样品宽度变小。当宽度变小而喷嘴与基板间隙又保持不变，熔体不能及时接触基板，导致各部位宽度不均。

在现有设备条件下，对不同参数下成形情况进行汇总和归纳，如图 6 所示，每一点代表一组成形参数，对应的线段长度表示试样的平均宽度。例如，A 点表示颗粒含量为 0wt%（纯铝）在 60mm/s 条件下成形试样品的平均宽度为 1.4mm。曲线上方表示试样宽度不均匀，且偏离曲线越远成形效果越差。曲线上各点表示试样的宽度是均匀的，但宽度值随着颗粒含量减小而增大，截面形状也逐渐变得不稳定。其中基板运动速率为 24mm/s，颗粒含量 10wt%时成形效果最好。

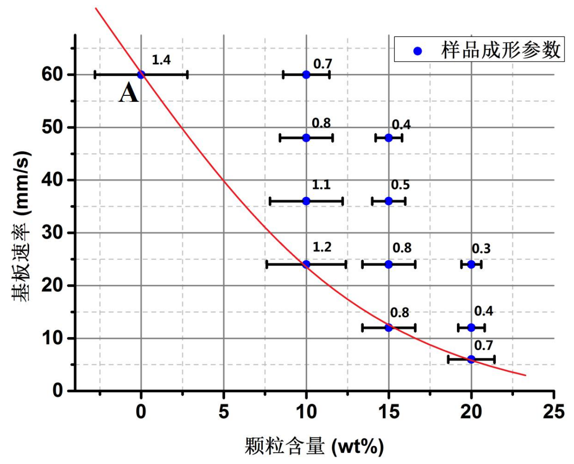


图 6 不同工艺参数下的成形情况

4.3 TiC_P/Al 复合材料组织性能

对 TiC 颗粒含量为 10wt%、15wt%、20wt%的 TiC_P/Al 复合材料进行 XRD 测试，其结果如图 7 所示，TiC_P/Al 复合材料中主要为 Al 相、TiC 相和少量随 TiC 含量变化的 Al_3Ti 相。

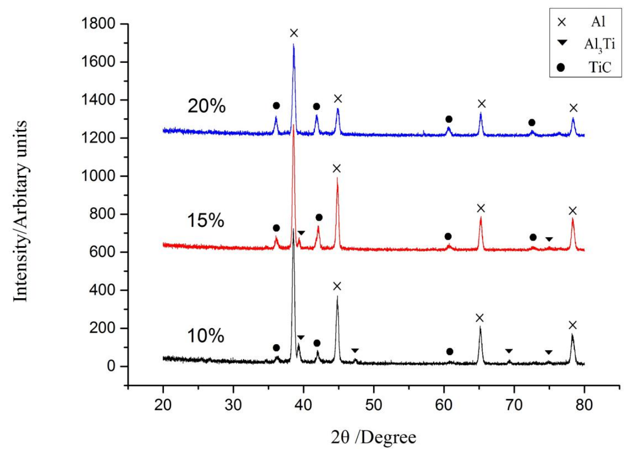
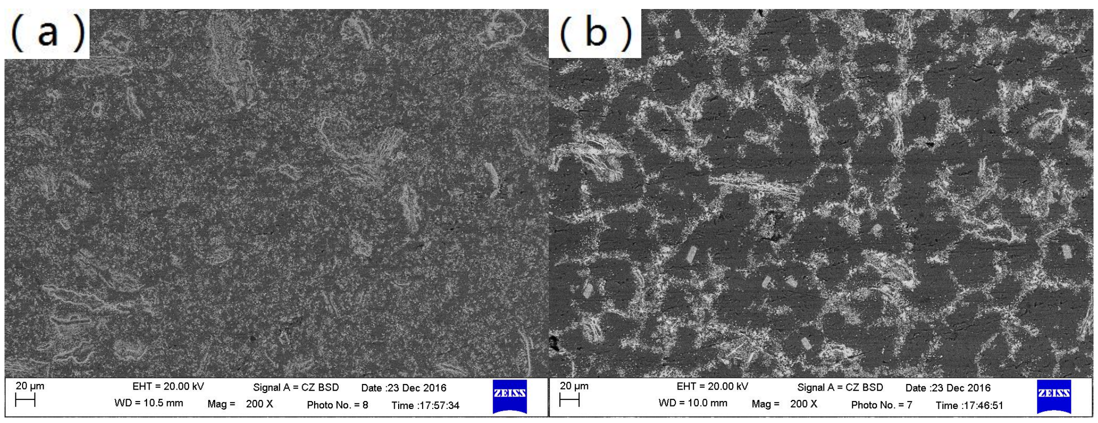


图 7 不同 TiC 颗粒含量的 TiC_P/Al 复合材料的 XRD

图 8 表示了不同冷却速率下 TiC_P/Al 复合材料的微观组织。在坩埚中缓冷的试样组织，TiC 颗粒聚集成带状，弯曲相连，并且聚集于 Al 的晶界处，而在 Al 晶粒中心则分布较少（图 8（b））。图 8（a）为 TiC_P/Al 复合材料熔体在基板上冷却得到的试样的微观组织，相比于坩埚中缓冷的试样，其组织都相对均匀，TiC 颗粒的也没有大的偏聚。



（a）在基板上冷却（b）在坩埚内缓冷

图 8 不同冷却速率下的 TiC_P/Al 复合材料组织 SEM 像

图 9 是在基板上冷却试样的 SEM 图像，可见大量弥散分布的白色颗粒。对其中较大白色颗粒进行 EDS 线扫描，结果显示该颗粒处，Ti 含量升高、Al 含量降低，可判断为 TiC 颗粒，粒径在 1μm 左右。由此可以看出 TiC_P/Al 复合材料组织中的 TiC 多为颗粒状态分散在 Al 基体中，且粒径大多小于 1μm，处于亚微米级别。

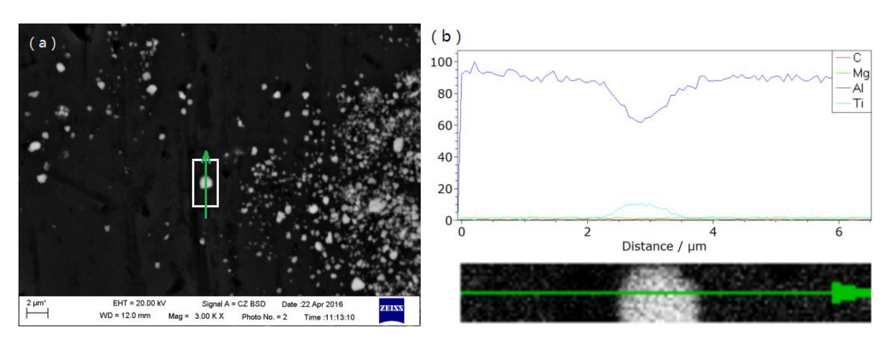


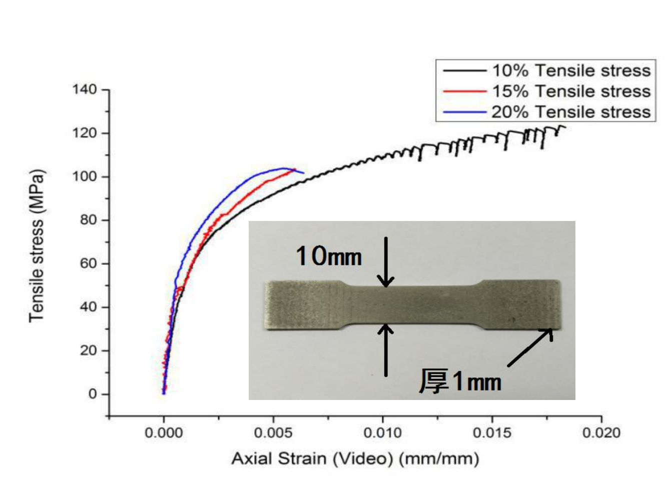
图 9 （a）TiC_P/Al 复合材料的 SEM 图像 （b）对图中颗粒进行 EDS 线扫

将 TiC_P-Al 熔体浇注到一个长方形钢制模具内，经线切割等工序制备试样进行拉伸实验。不同颗粒含量的复合材料的显微硬度值和弹性模量如表 3 所示，可以看出随着 TiC 颗粒含量的增加，材料的硬度和弹性模量逐渐上升。

表 3 Ti-C-Al 粉料压块配制比例

材料	10wt%TiC_P-Al	15wtTiC_P-Al	20wt%TiC_P-Al
显微硬度	97.62HV	106.78HV	121.32HV
弹性模量	51.26GPa	59.64GPa	70.20GPa

在 SEM 下对拉伸试样的断口形貌进行观察，如图 10（a）（b）所示，试样大部分断口形貌表现为韧性断口形貌，断口处有明显的韧窝，进一步放大可以观察到韧窝处有大量 TiC 颗粒，表明 TiC 颗粒与 Al 基体结合良好，并没有发生 TiC 颗粒从 Al 基体中脱落或形成裂纹源的现象。



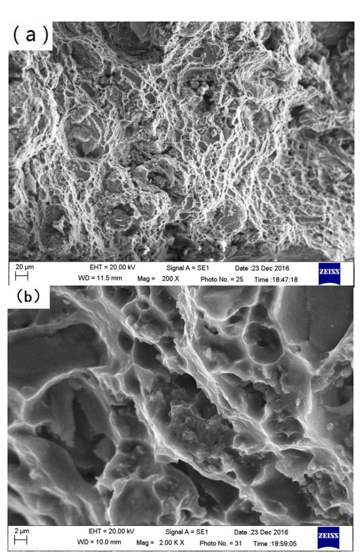


图 10 不同 TiC 颗粒含量试样的应力应变曲线及断口形貌

综上所述，在一定范围内原位合成的 TiC 颗粒含量的增加既增大了材料熔融状态下的粘度，也提升了材料的力学性能，使得 TiC_P/Al 复合材料在熔体成形和提升构件性能方面都有较好的表现，同时 TiC 颗粒的含量稳定且可以很容易的通

过反应物的配比来控制。因此，本文提出的颗粒增强金属基复合材料成形方法能够较好地实现金属构件的增材制造。

5 结论

（1）原位合成的 TiC 颗粒细小弥散，能大幅提高 TiC_P/Al 复合材料熔体的粘度，且 TiC 颗粒的体积分数越大，颗粒越细小，熔体粘度越高。同时可以通过调整反应物的配比来改变 TiC 颗粒的体积分数从而达到对熔体粘度的控制。

（2）TiC_P/Al 复合材料熔体成形试样中，TiC 含量为 10wt%，基板运动速率为 24mm/s 的样品截面形状稳定，成形效果最好。TiC 颗粒含量偏高会造成宽度不均，偏低则会造成流淌。

参考文献

[1]Liu Q,Orme M.On precision droplet-based net-form manufacturing technology[J].Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture,2001. 215(10):1333-1355.

[2]Orme M.A novel technique of rapid solidification net- form materials synthesis[J].Journal of Materials Engineering and Performance,1993.2(3):399-405.

[3]Qi LH,Luo J,Zhou JM,et al.Predication and measurement of deflected trajectory and temperature history of uniform metal droplets in microstructures fabrication[J].The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2011.55(9):997-1006.

[4]Chao YP,Qi LH,Xiao Y,et al, Manufacturing of micro thin-walled metal parts by micro-droplet deposition[J].Journal of Materials Processing Technology,2012.212(2):484-491.

[5]Rice CS,Mendez PF,Brown SB.Metal solid freeform fabrication using semi-solid slurries[J]. JOM-Journal of the Minerals Metals and Materials Society,2000.52(12):31-33.

[6] Chen Wen,Thornley Luke,Coe Hannah G,et al.Direct metal writing: Controlling the rheology through microstructure,Applied Physics Letters,2017,110(9):094104.

[7] 李正阳，彭爽，蒋华臻.一种金属基原位自生颗粒增强构件的增材制造方法，发明专利，申请号：CN201611149999.1，申请日：2016.12.14

[8]Battezzati L,Greer AL.The viscosity of liquid metals and alloys[J].Acta Metallurgica,1989. 37(7):1791-1802.

[9]Corcione M.Empirical correlating equations for predicting the effective thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids[J].Energy Conversion and Management,2011.52(1):789-793.

[10]杨全,张真.金属凝固与铸造过程数值模拟[M].浙江大学出版社,1996.(Yang Quan,Zhang Zhen. Numerical simulation of metal solidification and casting process [M]. Zhejiang university press, 1996.)

[11]孙建林,康永林,肖邦国,等.镁合金半固态材料成形与浆料制备工艺研究[J].稀有金属,2004. 28(1):104-107.(Sun Jianlin,Kang yonglin,Xiao Bangguo,et al.Slurry Preparation and Semi-Solid Process of Magnesium Alloy[J].Chinese Journal of Rare Metals,2004.28(1):104-107)

[12]李桂荣,陈瑞泷,赵玉涛,等.铝基复合材料原位合成过程的熔体表观粘度特征[J].特种铸造及有色合金,2008(7):496-498.(Li Guirong,Chen Ruilong,Zhao Yutao,et al.Apparent viscosity of In-situ synthesized particulate reinforced Aluminum matrix composites[J].Special Casting and Nonferrous Alloys,2008(7):496-498.)

[13]王俊,陈锋,孙宝德,等.微细颗粒对复合材料熔体表观粘度的影响[J].复合材料学报,2001.18 (1):58-61.(Wang Jun,Chen Feng,Sun Baode,et al.Effect of particulate on the apparent viscosity of composite melt[J].Acta Materiae Compositae Sinica,2001.18(1):58-61.)

[14]张登伟,滕新营,李波,等.TiB_2/Al 复合材料熔体的粘滞性[J].热处理技术与装备,2011.32(1):31-33.(Zhang Dengwei,Teng Xinying,Li Bo,et al.Viscosity of TiB_2/Al composite materials melt[J].Heat Treatment Technology and Equipment,2011.32(1):31-33.)
[15]神祥博,滕新营,张文洁,等.TiB_2/Al 复合材料熔体的表观粘度[J].特种铸造及有色合金,2009.29(4):363-365.(Shen Xiangbo,Teng Xinying,Zhang Wenhao,et al.Apparent viscosity of TiB_2 particle reinforced Aluminum matrix composites melt[J].Special Casting and Nonferrous Alloys,2009.29(4):363-365.)

(通讯作者：李正阳，E-mail：zyli@imech.ac.cn)

作者贡献声明：

李正阳：提出了用原位合成颗粒调控金属液的粘度，实现金属基复合材料熔体可控成形的核心思想和技术路线。论文修改和最终定稿。

彭爽: 调研颗粒对熔体粘度的影响规律相关研究工作，完成了实验设备、实验过程的设计，提出了可行的实验方法，获得并分析实验数据。

蒋华臻：参与部分实验工作和论文修改。

徐江：参与论文最终版本修订。